

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02100261.4

[43] 公开日 2002 年 7 月 17 日

[11] 公开号 CN 1358670A

[22] 申请日 2002.1.11 [21] 申请号 02100261.4

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市 100084-82 信箱

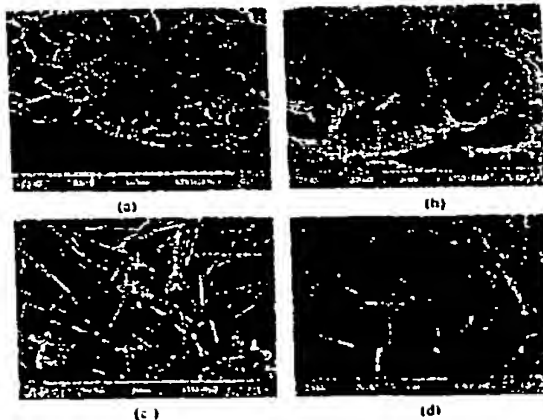
[72] 发明人 邱显清 曹化强 罗滨  
梁瑜 左卫雄 朱起明

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 一种氧化锆纳米线的合成方法

[57] 摘要

一种氧化锆纳米线的合成方法,涉及一种纳米陶瓷材料的制备工艺。该方法是以氧氯化锆( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )、草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )为原料,在室温下,分别配制氧氯化锆( $\text{ZrOCl}_2$ )与草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )水溶液,并在不断搅拌氧氯化锆( $\text{ZrOCl}_2$ )溶液的情况下,将草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )水溶液慢慢加入到氧氯化锆  $\text{ZrOCl}_2$  溶液中,然后继续不断地搅拌,得到 锆溶胶;然后将多孔氧化铝膜浸入到所得的锆溶胶中,待 10 分钟后,在压力为 1.3MPa 情况下加压 5 小时;将经处理过的膜从溶胶中取出,在红外灯下烘干,再在 500℃、氩气氛下常压焙烧 5 小时,即得到 氧化锆纳米线阵列。该方法工艺简单,原料易得,可合成出直径为 50~300 纳米,长度大于 10 微米的氧化锆纳米线。本发明可望在催化、涂料、氧传感器、陶瓷增韧、固体氧化物燃料电池等诸多领域中得到广泛的应用。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

# 权利要求书

1、一种氧化锆纳米线的合成方法，该方法按如下步骤进行：

a. 在室温下，以氧氯化锆 ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )、草酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 为原料，分别配制氧氯化锆 ( $\text{ZrOCl}_2$ ) 与草酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 水溶液，在不断搅拌氧氯化锆 ( $\text{ZrOCl}_2$ ) 溶液的情况下，将草酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 水溶液慢慢加入到氧氯化锆 ( $\text{ZrOCl}_2$ ) 溶液中，并继续不断地搅拌，得到锆溶胶；氧氯化锆 ( $\text{ZrOCl}_2$ ) 的浓度范围可在  $0.1 \sim 0.5\text{M}$  之间，对应的草酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 浓度范围可在  $0.05 \sim 0.25\text{M}$  之间；氧氯化锆 ( $\text{ZrOCl}_2$ ) 水溶液与草酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 水溶液按摩尔浓度比为  $2:1$ ，体积比为  $1:1 \sim 1:1.5$  范围混合；

b. 将多孔氧化铝膜浸入步骤 a 所得的锆溶胶中 10 分钟后，在压力为  $1.3\text{Mpa}$  情况下加压 5 小时；

c. 将经步骤 b 处理过的膜从溶胶中取出，在红外灯下烘干，再在  $500^\circ\text{C}$ 、氩气氛下常压焙烧 5 小时，即得到氧化锆纳米线阵列。

## 一种氧化锆纳米线的合成方法

## 技术领域

本发明涉及一种纳米陶瓷材料的制备,特别涉及一种氧化锆纳米线的合成工艺及方法。

## 背景技术

氧化锆在当今被认为是一种极为重要的新型陶瓷材料。在涉及到包括催化、涂膜、涂料、氧传感器、陶瓷增韧、固体氧化物燃料电池等诸多领域中得到广泛的应用。氧化锆能够在加氢/脱氢,加水/脱水等反应中显示出很好的催化活性。

中国发明专利“表面掺杂的弱团聚的纳米氧化锆粉末的制备方法”(公开号:1259488)和“负载型纳米氧化锆复合载体及其制备方法”(公开号:1307933)涉及到纳米氧化锆的合成方法,所述方法都是合成氧化锆纳米粉体材料。氧化锆纳米线则属一种纳米结构材料,纳米结构是纳米科技的重要基础,无论在学术研究还是在应用方面,均具有极为重要的意义。由于纳米线比表面积大,氧化锆纳米线是在催化、陶瓷增韧方面均具有很好性能的新材料。目前尚未有氧化锆纳米线的合成专利报道。

## 发明内容

本发明的目的在于提供一种简便制备合成氧化锆纳米线的方法。

本发明是通过如下技术方案实现的:一种氧化锆纳米线的合成方法,其特征是该方法按如下步骤进行:

一种氧化锆纳米线的合成方法,该方法按如下步骤进行:

a. 在室温下,以氧氯化锆( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )、草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )为原料,分别配制氧氯化锆( $\text{ZrOCl}_2$ )与草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )水溶液,在不断搅拌氧氯化锆( $\text{ZrOCl}_2$ )溶液的情况下,将草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )水溶液慢慢加入到氧氯化锆( $\text{ZrOCl}_2$ )溶液中,并继续不断地搅拌,得到锆溶胶;氧氯化锆( $\text{ZrOCl}_2$ )的浓度范围可在0.1~0.5M之间,对应的草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )浓度范围可在0.05~0.25M之间;氧氯化锆( $\text{ZrOCl}_2$ )水溶液与草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )水溶液按摩尔浓度比为2:1,体积比为1:1~1:1.5范围混合;

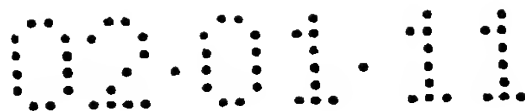
b. 将多孔氧化铝膜浸入步骤a所得的锆溶胶中10分钟后,在压力为1.3Mpa情况下加压5小时;

c. 将经步骤b处理过的膜从溶胶中取出,在红外灯下烘干,再在500°C、氩气氛下常压焙烧5小时,即得到氧化锆纳米线阵列。

本发明合成方法中所用材料易得,其工艺过程简便,可合成出直径为50~300纳米,长度大于10微米的氧化锆纳米线。

## 附图说明

图1:为实施例1的氧化锆纳米线用氢氧化钠溶液溶去部分氧化铝模板上表面的氧化铝后



的扫描电子显微镜照片。

图 2:为实施例 1 的氧化锆纳米线用氢氧化钠溶液溶去氧化铝模板上表面的氧化铝后的透射电子显微镜照片及电子衍射。

图 3:为实施例 2 的氧化锆纳米线用氢氧化钠溶液溶去部分氧化铝模板上表面的氧化铝后的扫描电子显微镜照片。

图 4:为实施例 3 的氧化锆纳米线用氢氧化钠溶液溶去部分氧化铝模板上表面的氧化铝后的扫描电子显微镜照片。

图 5:为实施例 4 的氧化锆纳米线用氢氧化钠溶液溶去部分氧化铝模板上表面的氧化铝后的扫描电子显微镜照片。

#### 具体实施方式

以下通过具体实施例对本发明进一步加以说明。

##### 实施例 1:

——在室温下,以氧氯化锆( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )、草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )为原料,配制 0.1M 的  $\text{ZrOCl}_2$  和 0.05M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  水溶液,在室温下,在不断搅拌  $\text{ZrOCl}_2$  溶液的情况下,将等体积的  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液慢慢加入,并继续不断地搅拌,得到锆溶胶。

——将商用的孔径为 20 纳米多孔氧化铝膜浸入上述锆溶胶中,10 分钟后,在反应容器中加压 (1.3MPa) 5 小时。

——将经上述方法处理过的膜从溶胶中取出,在红外灯下烘干,再在  $500^\circ\text{C}$ 、氩气氛中常压焙烧 5 小时,即得到氧化锆纳米线阵列。

由图 1 可见该纳米线长度大于 10 微米,由图 2a 可确定该纳米线直径在 50—300 纳米之间,并由图 2b 可确定为四方氧化锆单晶。

##### 实施例 2:

——在室温下,以氧氯化锆( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )、草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )为原料,配制 0.37M 的  $\text{ZrOCl}_2$  和 0.21M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  水溶液,在室温下,在不断搅拌  $\text{ZrOCl}_2$  溶液的情况下,将等体积的  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液慢慢加入,并继续不断地搅拌,得到锆溶胶。

——将商用的孔径为 20 纳米多孔氧化铝膜浸入上述锆溶胶中 10 分钟后,在反应容器中加压 (1.3MPa) 5 小时。

——将经上述方法处理过的膜从溶胶中取出,在红外灯下烘干,再在  $500^\circ\text{C}$ 、氩气氛中常压焙烧 5 小时,即得到氧化锆纳米线阵列。

由图 3 可见该纳米线长度大于 10 微米。

##### 实施例 3:

——在室温下,以氧氯化锆( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )、草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )为原料,配制 0.25 的  $\text{ZrOCl}_2$  和 0.12M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  水溶液,在室温下,在不断搅拌  $\text{ZrOCl}_2$  溶液的情况下,将等体积的  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液慢慢加入,并继续不断地搅拌,得到锆溶胶。

——将商用的孔径为 20 纳米多孔氧化铝膜浸入上述锆溶胶中 10 分钟后,在反应容器中

加压 (1.3MPa) 5 小时。

——将经上述方法处理过的膜从溶胶中取出，在红外灯下烘干，再在 500°C、氩气氛中常压焙烧 5 小时，即得到氧化锆纳米线阵列。

由图 4 可见该纳米线长度大于 10 微米。

实施例 4:

——在室温下，以氧氯化锆 ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )、草酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 为原料，配制 20ml、0.1M 的  $\text{ZrOCl}_2$  和 30ml、0.05M 的  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  水溶液，在室温下，在不断搅拌  $\text{ZrOCl}_2$  溶液的情况下，将 30ml  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液慢慢加入，并继续不断地搅拌，得到锆溶胶。

——将商用的孔径为 20 纳米多孔氧化铝膜浸入上述锆溶胶中 10 分钟后，在反应容器中加压 (1.3MPa) 5 小时。

——将经上述方法处理过的膜从溶胶中取出，在红外灯下烘干，再在 500°C、氩气氛中常压焙烧 5 小时，即得到氧化锆纳米线阵列。

由图 5 可见该纳米线长度大于 10 微米。

02.01.11

说明书附图

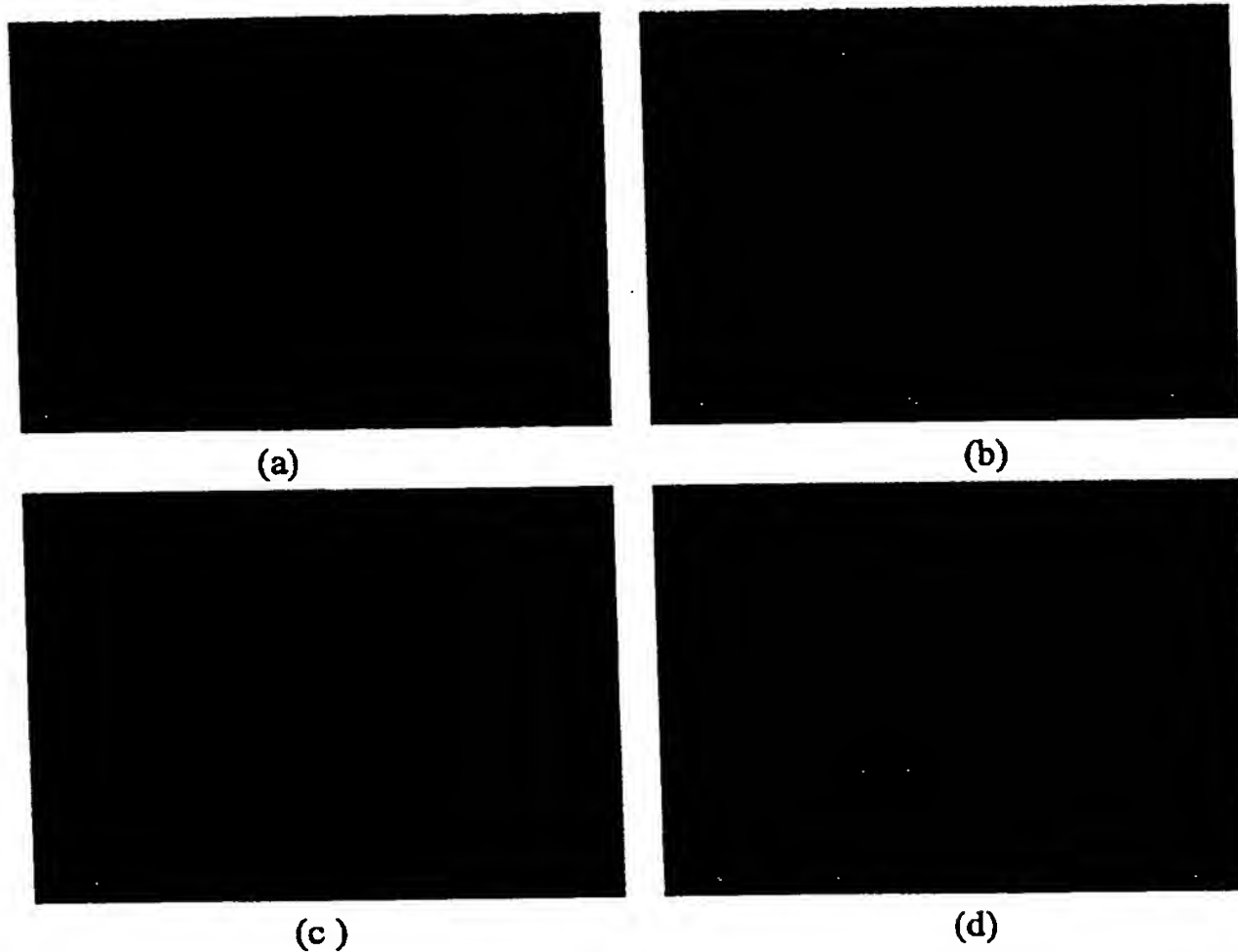


图 1

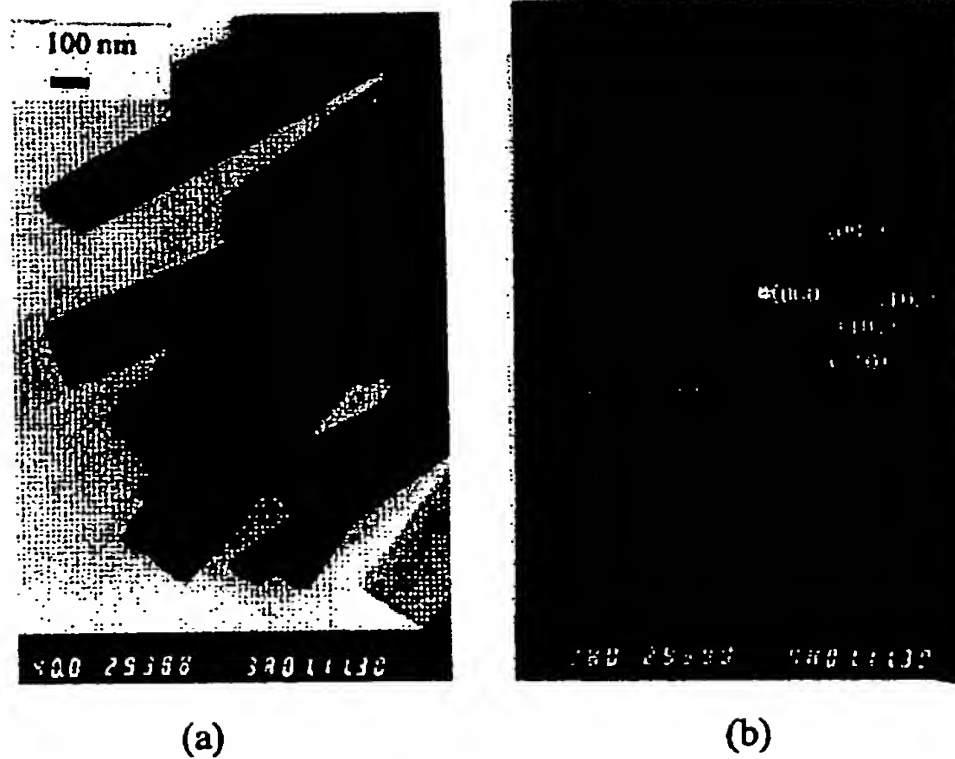


图 2

02.01.11

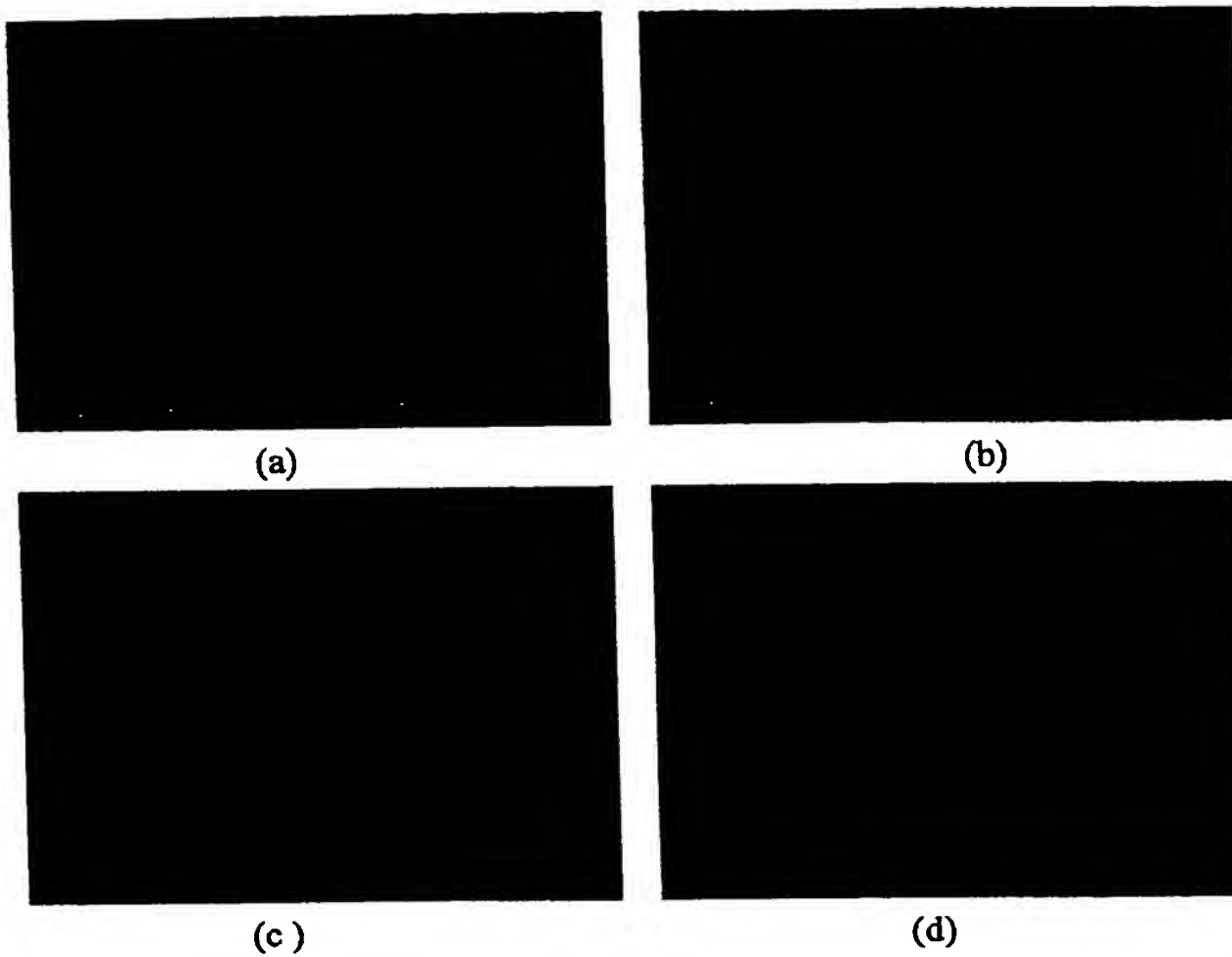


图 3

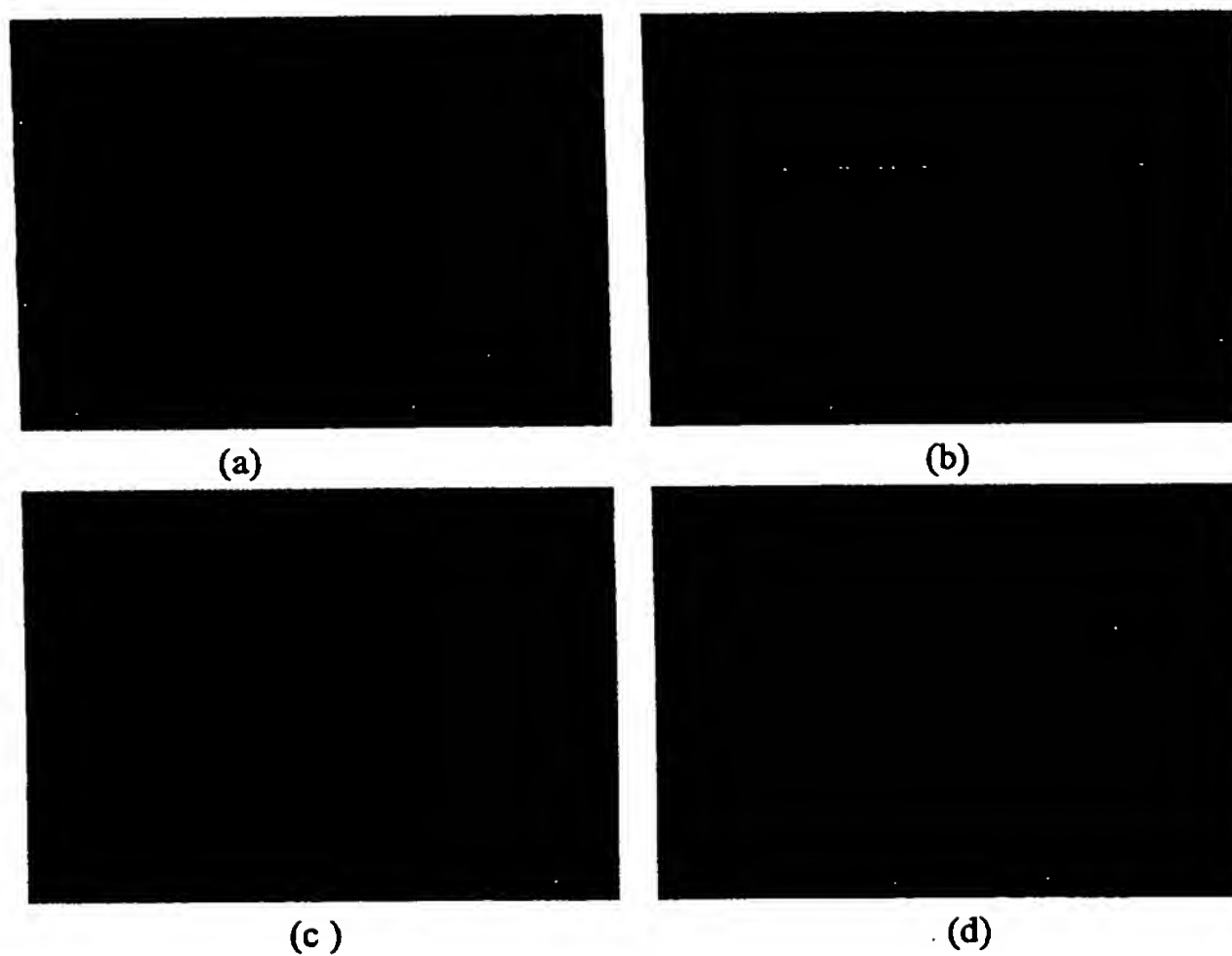
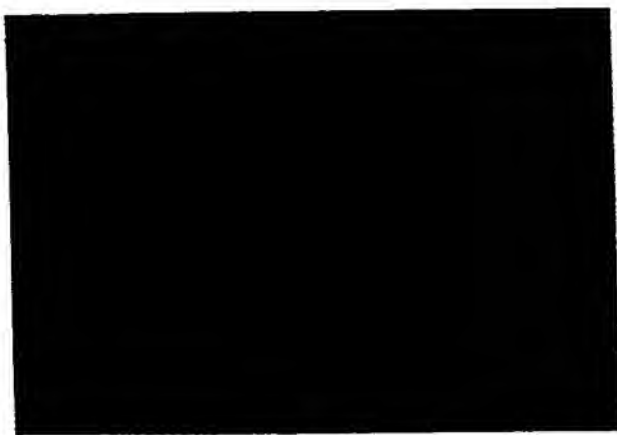
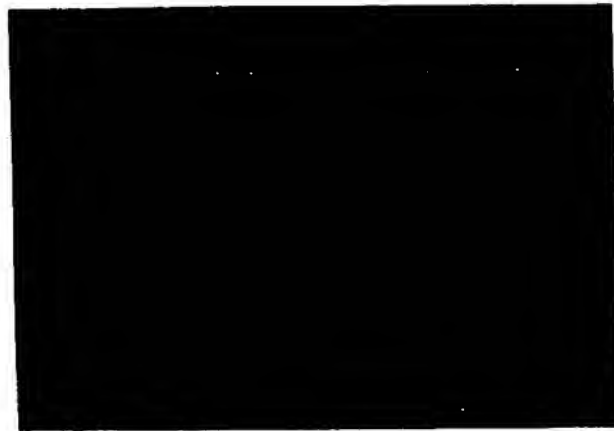


图 4

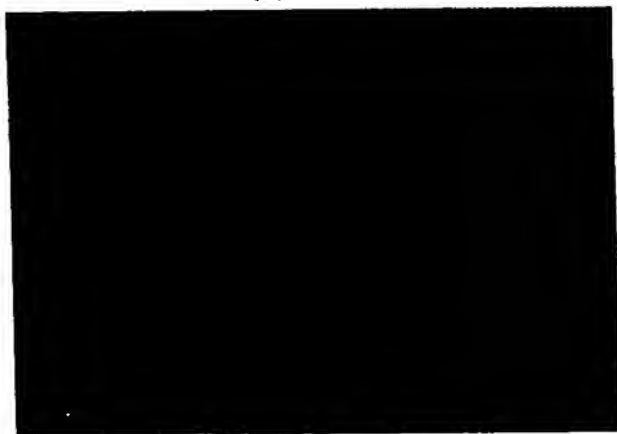
02-01-11



(a)



(b)



(c)



(d)

图 5